

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-286647
 (43)Date of publication of application : 04.11.1997

(51)Int.Cl. C04B 24/26
 // C04B103:32

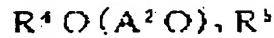
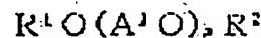
(21)Application number : 08-129182 (71)Applicant : NOF CORP
 (22)Date of filing : 25.04.1996 (72)Inventor : KINOSHITA SEIGO
 HONDA SUSUMU
 ITO AKINORI

(54) ADDITIVE COMPOSITION FOR CEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the retardation of setting and to improve water-reducing property and slump loss preventing property by incorporating two kinds of specified copolymers.

SOLUTION: This additive compsn. contains 1-99wt.% copolymer (A) contg. polyoxyalkylene units (a) represented by formula I (where R1 is 2-5C alkenyl, R2 is H or 1-18C hydrocarbon, A1O is 2-4C oxyalkylene including ≥5mol% oxyethylene and (m) is 1-500 as the average mol number of added A1O), sulfonic acid compd. units (b) represented by formula II (where R3 is R1 or vinylphenyl and M is H, an alkali metal, an alkaline earth metal, org. group (un)substd. ammonium) and maleic acid compd. units (c) of maleic acid (anhydride) or its salt and 99-1wt.% copolymer (B) contg. polyoxyalkylene compd. units (d) represented by formula III (where R4 is R1, R5 is 1-18C hydrocarbon, A2O is A1O and (n) is (m)) and the units (c). In the copolymer A, the molar ratio of a:b is 1:5 to 99:1 and that of (a+b):c is 3:7 to 7:3. In the copolymer B, the molar ratio of d:c is 3:7 to 7:3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.04.2003
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-286647

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl.
C 0 4 B 24/26
// C 0 4 B 103:32

識別記号 庁内整理番号

F I
C 0 4 B 24/26

技術表示箇所
H

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-129182

(22)出願日 平成8年(1996)4月25日

(71)出願人 000004341
日本油脂株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(72)発明者 木下 誠吾
東京都足立区江北2-2-8
(72)発明者 本多 進
東京都大田区南雪谷4-7-9
(72)発明者 伊藤 昭則
神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9
(74)代理人 弁理士 内山 充

(54)【発明の名称】セメント用添加剤組成物

(57)【要約】

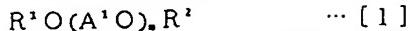
【課題】モルタルやコンクリート組成物中の水の使用量を少なくしてその流動性を高めることができ、その流動性の経時的低下が少なく、かつモルタルやコンクリートの凝結遅延の少ない新規なセメント用添加剤組成物を提供する。

【解決手段】(a)ポリオキシアルキレンアルケニルエーテルの単位、(b)アルケニルスルホン酸の単位及び(c)マレイン酸系化合物の単位を必須単量体単位とする共重合体、並びに(d)ポリオキシアルキレンアルケニルエーテルの単位及び(e)マレイン酸系化合物の単位を必須単量体単位とする共重合体を含有することを特徴とするセメント用添加剤組成物。

1

〔特許請求の範囲〕

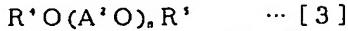
〔請求項1〕 (a) 一般式〔1〕で示されるポリオキシアルキレン化合物の単位



(ただし、式中、 R^1 は炭素数2～5のアルケニル基であり、 R^2 は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基であり、 A^1O は炭素数2～4のオキシアルキレン基でその50モル%以上はオキシエチレン基であり、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で1～500である。)、(b) 一般式〔2〕で示されるスルホン酸化合物の単位



(ただし、式中、 R^1 は炭素数2～5のアルケニル基又はビニルフェニル基であり、 M は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基である。)、及び、(c) 無水マレイン酸、マレイン酸又はマレイン酸塩からなるマレイン酸系化合物の単位を必須单量体単位として有する共重合体(X)、並びに、(d) 一般式〔3〕で示されるポリオキシアルキレン化合物の単位



(ただし、式中、 R^1 は炭素数2～5のアルケニル基であり、 R^2 は炭素数1～18の炭化水素基であり、 A^1O は炭素数2～4のオキシアルキレン基でその50モル%以上はオキシエチレン基であり、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で1～500である。)、及び、

(e) 無水マレイン酸、マレイン酸又はマレイン酸塩からなるマレイン酸系化合物の単位を必須单量体単位として有する共重合体(Y)、を含有することを特徴とするセメント用添加剤組成物。

〔請求項2〕 一般式〔1〕において、 R^1 がアリル基であり、 R^2 が炭素数1～4のアルキル基であり、一般式〔2〕において、 R^1 がアリル基又はメタリル基である請求項1記載のセメント用添加剤組成物。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕 本発明は、セメント用添加剤組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、セメントペースト、モルタル、コンクリートなどのセメント組成物に添加することにより、高い減水性と高いスランプロス防止性を与え、かつ凝結遅延の少ない新規なセメント用添加剤組成物に関する。

〔発明の詳細な説明〕

〔0002〕

〔従来の技術〕 近年、建築物に対して耐震性、高層化などが求められるなかで、高強度コンクリートの要求が高まり、コンクリート組成物中の水の使用量を少なくする必要性が出てきた。従来、コンクリートやモルタルなどに使用する水を減らす目的で、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩、メラミンスルホン酸ホルム

2

アルデヒド縮合物の塩、リグニンスルホン酸の塩などが減水剤として用いられている。これらの減水剤は、モルタルやコンクリート組成物中に使用する単位水量を少なくする効果はあるものの、経時的に起こるコンクリート組成物の流動性の低下、いわゆるスランプロスが起こり、作業性、運搬性の点で問題となっていた。これらの減水剤の欠点を改良したものとして、優れた減水性を有する、あるいは優れたスランプロス防止性を有する添加剤が開示されている（例えば、特公昭63-10107号公報、特開昭62-17055号公報、特開昭63-285140号公報、特開平1-113419号公報など）。これらの添加剤は、減水性能は満足できるものの、モルタルやコンクリートに用いた場合、凝結時間が通常よりも長くなるという問題があった。

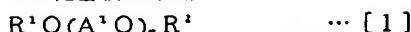
〔0003〕

〔発明が解決しようとする課題〕 本発明は、モルタルやコンクリート組成物中の水の使用量を少なくしてもその流動性を高めることができ、その流動性の経時的低下が少なく、かつモルタルやコンクリートの凝結遅延の少ない新規なセメント用添加剤組成物を提供することを目的としてなされたものである。

〔0004〕

〔課題を解決するための手段〕 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、アルケニルスルホン酸及びマレイン酸系化合物を必須单量体とする共重合体、並びに、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル及びマレイン酸系化合物を必須单量体とする共重合体を含有する組成物が、セメント用添加剤として高い減水性と高いスランプロス防止性を有し、かつ凝結遅延の少ないことを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(1) (a) 一般式〔1〕で示されるポリオキシアルキレン化合物の単位



(ただし、式中、 R^1 は炭素数2～5のアルケニル基であり、 R^2 は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基であり、 A^1O は炭素数2～4のオキシアルキレン基でその50モル%以上はオキシエチレン基であり、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で1～500である。)、(b) 一般式〔2〕で示されるスルホン酸化合物の単位



(ただし、式中、 R^1 は炭素数2～5のアルケニル基又はビニルフェニル基であり、 M は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基である。)、及び、(c) 無水マレイン酸、マレイン酸又はマレイン酸塩からなるマレイン酸系化合物の単位を必須单量体単位として有する共重合体(X)、及び、(d) 一般式〔3〕で示されるポリオキシアルキ

50

レン化合物の単位

 $R^1O(A^1O)_nR^2 \cdots [3]$

(ただし、式中、 R^1 は炭素数2～5のアルケニル基であり、 R^2 は炭素数1～18の炭化水素基であり、 A^1O は炭素数2～4のオキシアルキレン基でその50モル%以上はオキシエチレン基であり、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で1～500である。)、及び、(e)無水マレイン酸、マレイン酸又はマレイン酸塩からなるマレイン酸系化合物の単位を必須单量体単位として有する共重合体(Y)、を含有することを特徴とするセメント用添加剤組成物、並びに、

(2)一般式[1]において、 R^1 がアリル基であり、 R^2 が炭素数1～4のアルキル基であり、一般式[2]において、 R^1 がアリル基又はメタリル基であるセメント用添加剤組成物、を提供するものである。

〔0005〕

〔発明の実施の形態〕本発明のセメント用添加剤組成物の一成分とする共重合体(X)は、ポリオキシアルキレン基を有する構造単位として、一般式[1]で示されるポリオキシアルキレン化合物の単位(a)を有する。

 $R^1O(A^1O)_nR^2 \cdots [1]$

一般式[1]において、 R^1 は炭素数2～5のアルケニル基であり、 R^2 は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基であり、 A^1O は炭素数2～4のオキシアルキレン基でその50モル%以上はオキシエチレン基であり、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で1～500である。本発明に用いる共重合体(X)は、一般式[1]で示される化合物の単位が1種類のみの共重合体とすることができる、あるいは、 R^1 、 R^2 、 A^1O 、 n の異なる多種類の化合物の単位が混在する共重合体とすることができる。

〔0006〕一般式[1]において、 R^1 で示される炭素数2～5のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基などを挙げることができる。これらの中で、アリル基及びメタリル基が特に好適である。一般式[1]において、 R^2 で示される炭素数1～18の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イソステアリル基、オレイル基、フェニル基、ベンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、スチレン化フェニル基などを挙げることができる。一般式[1]において、 R^1 が水素

原子又は炭素数1～4の炭化水素基であることが特に好適である。

〔0007〕一般式[1]において、 A^1O で示される炭素数2～4のオキシアルキレン基としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、1,2-オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などを挙げることができる。オキシアルキレン基のうち50モル%以上がオキシエチレン基であれば、2種類以上のオキシアルキレン基がランダム状又はブロック状に付加していくてもよい。オキシアルキレン基のうち50モル%以上がオキシエチレン基と限定されるのは、オキシエチレン基が50モル%未満の場合は共重合体の水溶性が不十分となり、セメント用添加剤としての減水効果が低減するからである。オキシアルキレン基の平均付加モル数 m は、1～500であり、 m が500を超えると共重合体の粘度が高くなり、製造が困難となるおそれがある。

〔0008〕本発明のセメント用添加剤組成物の一成分とする共重合体(X)は、スルホン酸基を有する構造単位として、一般式[2]で示されるスルホン酸化合物の単位(b)を有する。

 $R^1SO_3M \cdots [2]$

一般式[2]において、 R^1 は炭素数2～5のアルケニル基又はビニルフェニル基であり、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基である。本発明に用いる共重合体は、一般式[2]で示される化合物の単位が1種類のみの共重合体とでき、あるいは、 R^1 、Mの異なる多種類の化合物の単位が混在する共重合体とでき。一般式[2]において、 R^1 で示される炭素数2～5のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、イソブチル基、メタリル基、3-ブチニル基、2-メチル-1-ブチニル基、3-メチル-1-ブチニル基、2-メチル-3-ブチニル基、3-メチル-3-ブチニル基などを挙げることができ、これらの中で、アリル基及びメタリル基が特に好適である。

〔0009〕一般式[2]において、Mで示されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどを挙げることができ、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウムなどを挙げることができ。Mがアルカリ土類金属である場合には、Mは仮想的にMg_{1/2}、Ca_{1/2}などと表されるアルカリ土類金属であり、実際にはアルカリ土類金属1原子が2個のスルホン酸基と結合する。一般式[2]においてMで示される無置換又は有機基置換アンモニウム基としては、例えば、アンモニウム基、2-ヒドロキシエチルアンモニウム基、ジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム基、トリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム基、メチルアンモニウム基、ジメチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基、エチルアンモニウム基、ジエチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基などを挙げることができる。

本発明のセメント用添加剤組成物の一成分とする共重合体(X)は、無水マレイン酸、マレイン酸又はマレイン酸塩からなるマレイン酸系化合物の単位(c)を有する。本発明に用いる共重合体は、マレイン酸系化合物の単位が1種類のみの共重合体とすることができる、あるいは、異なる多種類のマレイン酸系化合物の単位が混在する共重合体とすることができます。マレイン酸塩としては、例えば、モノリチウム塩、ジリチウム塩、モノナトリウム塩、ジナトリウム塩、モノカリウム塩、ジカリウム塩などのアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などのアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、ジアンモニウム塩などのアンモニウム塩などを挙げることができます。

[0010] 本発明に用いる共重合体(X)は、本発明の効果に影響を与えない程度で、他の共重合可能な单量体の単位を有することができます。このような单量体としては、例えば、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸などを挙げることができます。他の共重合可能な单量体単位の割合は、一般式[1]で示されるポリオキシアルキレン化合物の単位に対して100モル%以下であることが好ましい。本発明に用いる共重合体(X)における必須单量体の単位(a)、(b)及び(c)の組成比は、モル比で{(a)+(b)}:(c)=3:7~7:3であることが好ましく、4:6~6:4であることがより好ましい。また、(a)及び(b)の組成比は、モル比で(a):(b)=1:5~99:1であることが好ましく、1:2~9:1であることがより好ましい。共重合体の組成比が上記の範囲内にあれば、良好な減水効果など、その性能を十分に発揮することができるからである。

[0011] 本発明に用いる共重合体(X)は、一般式[1]で示されるポリオキシアルキレン化合物、一般式[2]で示されるスルホン酸化合物及びマレイン酸系化合物を、水中、有機溶剤中、又は水と親水性有機溶剤との混合溶媒中で溶液重合することにより、あるいは、溶剤を全く用いない系で塊状重合することにより、容易に得ることができる。有機溶剤中又は溶剤を用いない場合の重合開始剤としては、過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物系、あるいは2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系重合開始剤などを用いることができる。水系で重合を行う際は、過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩類などの水溶性の重合開始剤を用いることができる。また、得られた共重合体は、必要に応じて、無水マレイン酸単位の一部又は全部を加水分解により開環してマレイン酸単位とし、さらにマレイン酸単位の一部又は全部をアルカリで中和することができます。中和に用いるアルカリとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩、マグネシウム、カルシウムなどアルカリ土類金属の水酸化物、モノエタノ

ールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミンなどやアンモニアを挙げることができ、これらは1種類のみ又は2種類以上を混合して用いることができる。

[0012] 本発明のセメント用添加剤組成物の他の成分とする共重合体(Y)は、ポリオキシアルキレン基を有する構造単位として、一般式[3]で示されるポリオキシアルキレン化合物の単位(d)を有する。



一般式[3]において、R'は炭素数2~5のアルケニル基であり、R'は炭素数1~18の炭化水素基であり、A¹Oは炭素数2~4のオキシアルキレン基でその50モル%以上はオキシエチレン基であり、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数で1~500である。本発明に用いる共重合体(Y)は、一般式[3]で示される化合物の単位が1種類のみの共重合体とすることができます、あるいは、R'、R'、A¹O、nの異なる多種類の化合物の単位が混在する共重合体とすることができます。

[0013] 一般式[3]において、R'で示される炭素数2~5のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基などを挙げることができます。これらのうち、アリル基及びメタリル基が特に好適である。

一般式[3]において、R'で示される炭素数1~18の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イソステアリル基、オレイル基、フェニル基、ベンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、スチレン化フェニル基などを挙げることができます。一般式[3]において、R'が炭素数1~4の炭化水素基であることが特に好適である。

[0014] 一般式[3]において、A¹Oで示される炭素数2~4のオキシアルキレン基としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、1,2-オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などを挙げることができます。オキシアルキレン基のうち50モル%以上がオキシエチレン基であれば、2種類以上のオキシアルキレン基がランダム状又はブロック状に付加していくてもよい。オキシアルキレン基のうち50モル%以上がオキシエチレン基と限定されるのは、オキシエチレン基が50モル%未満の場合は共重合体の水溶性が不十分とな

り、セメント用添加剤としての減水効果が低減するからである。オキシアルキレン基の平均付加モル数nは、1～500であり、nが500を超えると共重合体の粘度が高くなり、製造が困難となるおそれがある。

【0015】本発明のセメント用添加剤組成物の他の成分とする共重合体(Y)は、無水マレイン酸、マレイン酸又はマレイン酸塩からなるマレイン酸系化合物の単位(e)を有する。本発明に用いる共重合体は、マレイン酸系化合物の単位が1種類のみの共重合体とすることができ、あるいは、異なる多種類のマレイン酸系化合物の単位が混在する共重合体とすることができます。マレイン酸塩としては、例えば、モノリチウム塩、ジリチウム塩、モノナトリウム塩、ジナトリウム塩、モノカリウム塩、ジカリウム塩などのアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などのアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、ジアンモニウム塩などのアンモニウム塩などを挙げることができる。

【0016】本発明に用いる共重合体(Y)は、本発明の効果に影響を与えない程度で、他の共重合可能な单量体の単位を有することができる。このような单量体としては、例えば、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸などを挙げることができる。他の共重合可能な单量体単位の割合は、一般式[3]で示されるボリオキシアルキレン化合物の単位に対して100モル%以下であることが好ましい。本発明に用いる共重合体(Y)における必須单量体の単位(d)及び(e)の組成比は、モル比で(d):(e)=3:7～7:3であることが好ましく、4:6～6:4であることがより好ましい。共重合体の組成比が上記の範囲内にあれば、良好な減水効果など、その性能を十分に発揮することができるからである。本発明に用いる共重合体(Y)は、一般式[3]で示されるボリオキシアルキレン化合物及びマレイン酸系化合物を、水中、有機溶剤中、又は水と親水性有機溶剤との混合溶媒中で溶液重合することにより、あるいは、溶剤を全く用いない系で塊状重合することにより、容易に得ることができる。

【0017】有機溶剤中又は溶剤を用いない場合の重合開始剤としては、過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物系、あるいは2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系重合開始剤などを用いることができる。水系で重合を行う際は、過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩類などの水溶性の重合開始剤を用いることができる。また、得られた共重合体は、必要に応じて、無水マレイン酸単位の一部又は全部を加水分解により開環してマレイン酸単位とし、さらにマレイン酸単位の一部又は全部をアルカリで中和することができる。中和に用いるアルカリとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩、マグネシウム、カルシウムなどアルカリ土類金属の水酸化物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミンなどやアンモニアを挙げることができ、これらは1種類のみ又は2種類以上を混合して用いることができる。

【0018】本発明のセメント用添加剤組成物における共重合体(X)と共重合体(Y)の含有量の割合は、(X):(Y)=1:99～99:1であることが好ましく、25:75～75:25であることがより好ましい。共重合体(X)と共重合体(Y)の含有量の割合は、実際に使用する材料、すなわち、セメント、細骨材、粗骨材、あるいは、その他のモルタル、コンクリートに用いられる材料の種類、材料温度、気温などの変化によって適宜選択することができる。本発明のセメント用添加剤組成物の添加量は、通常、セメントに対して固形分として0.01～3重量%であることが好ましく、0.04～1重量%であることがより好ましい。セメント用添加剤組成物の添加量が0.01重量%未満であると、本発明の効果である高い減水性、高いスランプロス防止性が十分に発揮されないおそれがある。セメント用添加剤組成物の添加量が3重量%を超えると、高い減水性、高いスランプロス防止性は発揮されるが、凝結までの途中で材料分離が発生したり、凝結遅延を招くおそれがある。すなわち、凝結時間が長くなり、作業性が悪くなるおそれがある。

【0019】本発明のセメント用添加剤組成物を適用することができるセメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメントなどのポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメントなどの混合セメント、又はこれらのセメントと、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム、石灰石などの混和材を組み合わせたセメント、さらにはビーライト系セメント、油井セメント、高硫酸塩スラグセメント、アルミニナセメント、マグネシヤセメント、耐酸セメントなどの特殊セメントを挙げることができる。これらのセメントは必要に応じて1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。本発明のセメント用添加剤組成物の使用方法は、モルタルやコンクリートに使用する水にあらかじめ溶解して使用したり、注水と同時に添加して使用したり、注水から練り上がりまでの間に添加して使用したり、一旦練り上がったセメント組成物に後から添加して使用することもできる。本発明のセメント用添加剤組成物は、その効果を損なわない程度で、必要に応じて他のセメント用添加剤と併用することが可能である。他のセメント用添加剤としては、例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩、メラミンスルホン酸ホ

ルムアルデヒド縮合物の塩、リグニンスルホン酸の塩、芳香族アミノスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩、ポリカルボン酸系などの他の減水剤、空気連行剤、消泡剤、分離低減剤、凝結遅延剤、凝結促進剤、膨張材、乾燥収縮低減剤、防錆剤などを挙げることができる。

【0020】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、共重合体(X)の合成に*

*用いた一般式[1]で示されるポリオキシアルキレン化合物の構造式を第1表に、共重合体(X)の合成における共重合組成比を第2表に、共重合体(Y)の合成に用いた一般式[3]で示されるポリオキシアルキレン化合物の構造式を第3表に、共重合体(Y)の合成における共重合組成比を第4表に示す。

【0021】

【表1】

第1表

記号	一般式[1]で示される化合物					
	(A)	CH ₂ =CHCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₃₃ CH ₃	(B)	CH ₂ =CHCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₁₁ CH ₃	(C)	CH ₂ =CHCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₆₁ CH ₃
(D)	CH ₂ =CHCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₅₃ H					
(E)	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ O[(C ₂ H ₄ O) ₂₅ /(C ₃ H ₆ O) ₃]C ₄ H ₉					

[注]：〔/〕内は、ランダム状付加を表す。

【0022】

※※【表2】

第2表

記号	一般式[1]で示される化合物	共重合体(X)					
		記号	モル数	種類		モル数	種類
合成例1	(X1)	(A)	1.0	アリルスルホン酸Na	1.0	無水マレイン酸	3.0
合成例2	(X2)	(A)	1.0	スチレンスルホン酸Na	0.1	マレイン酸	1.2
合成例3	(X3)	(B)	1.0	アリルスルホン酸Na	1.0	無水マレイン酸	3.0
合成例4	(X4)	(C)	1.0	アリルスルホン酸Na	1.0	無水マレイン酸	3.0
合成例5	(X5)	(D)	1.0	アリルスルホン酸Na	1.0	無水マレイン酸	3.0
合成例6	(X6)	(E)	1.0	メタリルスルホン酸Na	0.5	マレイン酸Na	2.0

【0023】

★30★【表3】

第3表

記号	一般式[3]で示される化合物				
	(A)	CH ₂ =CHCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₃₃ CH ₃	(B)	CH ₂ =CHCH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₁₁ CH ₃	(E)

[注]：〔/〕内は、ランダム状付加を表す。

【0024】

☆☆【表4】

第4表

記号	一般式[3]で示される化合物	共重合体(Y)			
		記号	モル数	マレイン酸系化合物	
				種類	モル数
合成例7	(Y1)	(A)	1.0	無水マレイン酸	1.0
合成例8	(Y2)	(B)	1.0	無水マレイン酸	1.0
合成例9	(Y3)	(E)	1.0	マレイン酸Na	1.0

【0025】合成例1

かき混ぜ機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を装着した四つ口フラスコに、ポリオキシエチレン(33モル)モノメチルモノアリルエーテル[化合物(A)]1,524g(1モル)、アリルスルホン酸ナトリウム144g

(1モル)及び無水マレイン酸294g(3モル)を秤り取り、水1,480gに溶解した。続いて重合開始剤として過硫酸アンモニウム170g(0.75モル)を添加し、窒素ガス雰囲気下、50±2°Cで12時間反応させることにより、目的とする共重合体(X1)の水溶液

を得た。

合成例2～6

合成例1と同様の方法で、第1表に示したポリオキシアルキレン化合物〔化合物(A)～(E)〕と、第2表に示したスルホン酸化合物及びマレイン酸系化合物を、第2表に示した割合で共重合させることにより、目的とする共重合体(X 2)～(X 6)の水溶液を得た。

合成例7

かき混ぜ機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を装着した四つ口フラスコに、ポリオキシエチレン(3.3モル)モノメチルモノアリルエーテル〔化合物(A)〕1.524g(1モル)と無水マレイン酸9.8g(1モル)を秤り取り、重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.2.1g(0.05モル)を添加し、窒素ガス雰囲気下、80±2°Cで10時間反応させることにより、目的とする共重合体(Y 1)を得た。

合成例8

合成例7と同様の方法で、ポリオキシエチレン(1.1モル)モノメチルモノアリルエーテル〔化合物(B)〕、無水マレイン酸及びスチレンを、第4表に示した割合で共重合させることにより、目的とする共重合体(Y 2)を得た。

合成例9

合成例7と同様の方法で、第3表に示したポリオキシアルキレン化合物(E)及び無水マレイン酸を、第4表に示した割合で共重合させることにより、目的とする共重合体(Y 3)を得た。

実施例1

合成例1で得られた共重合体(X 1)の水溶液を希釈して20重量%水溶液とし、合成例7で得られた共重合体(Y 1)を水に溶解して20重量%水溶液とした。両者を等量ずつ混合して、共重合体(X 1)及び共重合体(Y 1)をそれぞれ10重量%ずつ含有するセメント用添加剤組成物を得た。コンクリートの材料として、セメント〔普通ボルトランドセメント、比重3.16〕、細骨材〔大井川産川砂(比重2.60)〕、粗骨材〔青梅産碎石(比重2.66)〕及び水〔水道水〕を使用した。配合組成は、水セメント比35.1%、細骨材率50.6%、単位水量16.5kg/m³、単位セメント量47.0kg/m³、単位細骨材量813kg/m³、単位粗骨材量940kg/m³とした。セメント用添加剤組成物は、共重合体(X 1)及び共重合体(Y 1)が、それぞれセメント重量に対して固形分として0.10重量%になるように添加し、セメント用添加剤組成物の重量は水の重量の中に含めた。コンクリートの練り混ぜは、50リットル強制二軸練りミキサを用い、セメント、細骨材及び粗骨材をミキサに投入して15秒間空練りを行ったのち、セメント用添加剤組成物を溶解した水を加えて3分間練り混ぜた。そして、練り返し用バットに払い出し、練り上がり

直後、30分後及び60分後のスランプフローを測定した。また、凝結時間は、JIS A 6204に準拠して測定した。スランプフローは、練り上がり直後は64cm、30分後は62cm、60分後は59cmであった。凝結の始発時間は5時00分、終結時間は6時50分であった。なお、試験時のコンクリート温度は20±1°Cであった。

実施例2～10

実施例1と同様にして、合成例1～6で得られた共重合体(X)の水溶液及び合成例7～9で得られた共重合体(Y)を用いてセメント用添加剤組成物を調製し、実施例1と同じ配合組成のコンクリートに、共重合体(X)及び共重合体(Y)が第5表に示す添加量になるように添加して、スランプフロー及び凝結時間の測定を行った。なお、試験時のコンクリート温度は、すべて20±1°Cであった。実施例1～10の試験結果を、まとめて第5表に示す。

比較例1

合成例1で得られた共重合体(X 1)の水溶液を希釈して20重量%水溶液とし、実施例1と同じ配合組成のコンクリートに、共重合体(X 1)が、セメント重量に対して固形分として0.20重量%になるように添加した以外は、実施例1と同じ試験を繰り返した。スランプフローは、練り上がり直後は70cm、30分後は57cm、60分後は4.8cmであった。凝結の始発時間は5時10分、終結時間は7時05分であった。なお、試験時のコンクリート温度は20±1°Cであった。

比較例2

共重合体(X 1)の代わりに、共重合体(Y 1)を用いて、比較例1と同じ試験を繰り返した。試験時のコンクリート温度は20±1°Cであった。スランプフロー及び凝結時間の値を第5表に示す。

比較例3

セメント用添加剤組成物として、メタクリル酸ナトリウムとポリオキシエチレン(1.1モル)モノメタクリレートとのモル比3:1の共重合体を、セメント重量に対して固形分として0.25重量%になるように添加して、比較例1と同じ試験を繰り返した。試験時のコンクリート温度は20±1°Cであった。スランプフロー及び凝結時間の値を第5表に示す。

比較例4

ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩を主成分とするセメント用添加剤組成物(40重量%水溶液)を、セメント重量に対して固形分として0.60重量%になるように添加して、比較例1と同じ試験を繰り返した。試験時のコンクリート温度は20±1°Cであった。スランプフロー及び凝結時間の値を第5表に示す。

〔0026〕

〔表5〕

第5表

	セメント用添加剤組成物			スランプフロー (cm)			凝結時間 (時一分)			
	共重合体(X)	共重合体(Y)	記号	添加量(重量%)	添加量(重量%)	練り上がり直後	30分後	60分後	始発	終結
実施例1	(X1) 0.10	(Y1) 0.10		64	62	59	50	50	6-00	6-50
実施例2	(X2) 0.10	(Y1) 0.10		62	60	57	50	50	7-05	
実施例3	(X3) 0.10	(Y1) 0.10		67	62	57	53	50	7-15	
実施例4	(X4) 0.12	(Y1) 0.12		64	68	64	45	50	6-35	
実施例5	(X5) 0.10	(Y1) 0.10		61	58	56	50	50	7-00	
実施例6	(X6) 0.12	(Y1) 0.12		62	63	57	52	50	6-50	
実施例7	(X1) 0.10	(Y2) 0.10		68	62	59	53	50	7-15	
実施例8	(X1) 0.10	(Y3) 0.12		62	60	56	51	50	7-05	
実施例9	(X1) 0.05	(Y1) 0.15		61	63	59	51	50	7-30	
実施例10	(X1) 0.15	(Y1) 0.05		66	62	58	45	50	6-20	
比較例1	(X1) 0.20	-		-	70	57	48	51	50	7-05
比較例2	-	-	(Y1)	0.20	51	65	61	62	55	8-10
比較例3	2	0.25			62	53	38	82	20	11-25
比較例4	NSF	0.60			62	42	32	650	50	9-05

[注] セメント用添加剤組成物の添加量は、セメント重量に対する固形分の重量%である。

Z: メタクリル酸ナトリウムとポリオキシエチレン(11モル)モノメタクリレートとのモル比3:1の共重合体。

NSF: ナフタレンスルホン酸カルムアルデヒド縮合物の塩を主成分とするセメント用添加剤組成物。

【0027】第5表の結果より、実施例1～10の本発明のセメント用添加剤組成物は、比較例1～4のセメント用添加剤組成物に比べて、高い減水性、高いスランプロス防止性を有し、かつ凝結時間が短いことが分かる。

【0028】

【発明の効果】本発明のセメント用添加剤組成物は、セメントベースト、モルタル、コンクリートなどのセメント配合物中の水の使用量を少なくしても、その流動性を

高め、かつ流動性の経時の低下を防止することができ、さらに凝結遅延の遅れが少ないという性能を示すので、レディーミクストコンクリート用の減水剤、高性能AE減水剤、流動化剤として、あるいはコンクリート二次製品製造用の高性能減水剤として有効に使用することができ、土木建築関係の工事における作業性、施工性の大幅な改善をもたらすことができる。

40